

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-145826
(P2001-145826A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 0 1 D 71/64		B 0 1 D 71/64	4 D 0 0 6
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 F 0 7 3
C 0 8 J 7/00	C F G	C 0 8 J 7/00	C F G 4 F 0 7 4
	3 0 1		3 0 1 4 J 0 4 3
9/28	C F G	9/28	C F G
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-329383

(22) 出願日 平成11年11月19日 (1999. 11. 19)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 福永 謙二

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 浅野 之彦

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 八尾 滋

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質膜の製造方法および多孔質膜

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、簡単な操作で膜断面に貫通孔を有し且つ表面に緻密層が実質的に存在しないポリイミド前駆体多孔質膜およびポリイミド多孔質膜の製造方法を提供することである。

【解決手段】 ポリイミド前駆体 0. 3～60 重量% およびポリイミド前駆体の良溶媒 60～95 重量% と非溶媒 5～40 重量% とからなる混合溶媒 40～99. 7 重量% からなる溶液をフィルム状に流延し、次いで凝固溶媒に接触させるポリイミド前駆体多孔質膜の製造方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリイミド前駆体 0.3～60 重量%およびポリイミド前駆体の良溶媒 60～95 重量%と非溶媒 5～40 重量%とからなる混合溶媒 40～99.7 重量%からなる溶液をフィルム状に流延し、次いで凝固溶媒に接触させて引張強さが 10 kgf/cm^2 以上のポリイミド前駆体多孔質膜の製造方法。

【請求項 2】 混合溶媒に用いるポリイミド前駆体の良溶媒及び非溶媒の溶解度パラメーターの差が $5 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下である請求項 1 記載のポリイミド前駆体多孔質膜の製造方法。

【請求項 3】 混合溶媒に用いるポリイミド前駆体の良溶媒及び凝固溶媒の溶解度パラメーターの差が $5 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下である請求項 1 記載のポリイミド前駆体多孔質膜の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載のポリイミド前駆体多孔質膜を熱処理するポリイミド多孔質膜の製造方法。

【請求項 5】 ポリイミド前駆体の非溶媒あるいは凝固溶媒の沸点が 150°C より高い場合には、熱処理の前に非溶媒を除去した後にポリイミド前駆体多孔質膜を熱処理する請求項 4 に記載のポリイミド多孔質膜の製造方法。

【請求項 6】 ポリイミド前駆体の非溶媒あるいは凝固溶媒の沸点が 150°C より高い場合には、沸点が 150°C 以下であってポリイミド前駆体の非溶媒と置換した後にポリイミド前駆体多孔質膜を熱処理する請求項 4 に記載のポリイミド多孔質膜の製造方法。

【請求項 7】 ポリイミド前駆体多孔質膜の熱処理を化学イミド化剤の存在下に行う請求項 4～6 のいずれかに記載のポリイミド多孔質膜の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1～3 のいずれかに記載の製造方法によって得られるポリイミド前駆体多孔質膜を構成要素として含む単層または複層の多孔質膜。

【請求項 9】 請求項 4～7 のいずれかに記載のポリイミド多孔質膜を構成要素として含む単層または複層の多孔質膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質膜の製造方法および多孔質膜に関し、特に、膜断面方向に貫通孔を有し且つ表面に緻密層が存在しないポリイミド多孔質膜の製造方法およびポリイミド多孔質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より耐熱性、耐薬品性、機械的強度に優れたポリイミド多孔質膜として、高性能のガス分離用途のものが知られている。このガス分離用ポリイミド多孔質膜は、例えば、特開昭 49-45152 号公報に記載されているように、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの重合反応によって得られたポリ

アミック酸の溶液を液状の薄膜に流延し、該薄膜を非溶媒中でイミド化しながら析出する、芳香族ポリイミドガス分離膜の製造方法によって得られる。また、テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの重縮合反応で得られたポリアミック酸の溶液を調製し、そのポリアミック酸の溶液で液状の薄膜を形成し、その薄膜を非溶媒中で析出し、最後にそのポリアミック酸の半透膜を製造する方法によって得られる。さらに、ポリアミック酸の溶液で薄膜を形成しながら一部イミド化を進めて、その薄膜を非溶媒中で析出し、最後にそのポリアミック酸-イミドの半透膜を加熱してイミド化を完結させてポリイミドの半透膜を製造する方法が知られている。また、ポリアミック酸の液状の薄膜を、イミド化剤含有非溶媒中で、イミド化しながら析出し、得られたイミド膜を加熱する方法が知られている。そして、溶媒中に溶解したポリアミック酸をフィルム状に流延した後、非溶媒と接触させてポリアミック酸の相分離析出を誘起する方法が知られている。

【0003】 これらの製造法によるガス分離膜は、非溶媒と接触する少なくとも一方の面に緻密層が形成され、且つフィルム内部に数 μm ～数 $10 \mu\text{m}$ の孔が存在した不均一構造を有する多孔質膜となる。フィルム表面に形成された上記緻密層はガスの分離能を発現するが、このようなガス分離膜は、上記緻密層の存在及び独立気泡主体の孔構造のために高い透気性、透液性の実現が要求される例えば電池セパレータなどの用途に際しては大きな障壁となる。

【0004】 一方、ポリイミドを用いて、フィルム断面方向に貫通孔を有し且つ表面に緻密層の存在しない多孔質膜を得ることで、電池セパレータ用多孔質フィルムを製造する方法がこの出願人によって平成 11 年 3 月に出版されている。この貫通孔を有するポリイミド多孔膜では、ポリイミド前駆体溶液を基板上に流延し、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒に接触させることによって、上記貫通孔を有したポリイミド前駆体の多孔体を析出させている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記の手法では溶媒置換速度調整材が必要であり、更に上記置換速度調整材を流延後の溶液表面に積層させる工程と、ポリイミド前駆体の多孔体析出後に上記置換速度調整材を上記ポリイミド前駆体多孔質膜から剥離除去する複雑な工程が必要であった。本発明の目的は、簡単な操作で膜断面に貫通孔を有し且つ表面に緻密層が実質的に存在しないポリイミド前駆体多孔質膜およびポリイミド多孔質膜の製造方法を提供することである。また、本発明の他の目的は、簡単な操作で得られる貫通孔を有するポリイミド前駆体多孔質膜およびポリイミド多孔質膜、さらにこれらの多孔質膜を構成要素として含む単層または複層の多孔質膜を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリイミド前駆体0.3～60重量%およびポリイミド前駆体の良溶媒60～95重量%と非溶媒5～40重量%とからなる混合溶媒40～99.7重量%からなる溶液をフィルム状に流延し、次いで凝固溶媒に接触させて引張強さが10kgf/cm²以上のポリイミド前駆体多孔質膜の製造方法に関する。また、本発明は、上記のポリイミド前駆体多孔質膜を熱処理するポリイミド多孔質膜の製造方法に関する。また、本発明は、上記の製造方法によって得られるポリイミド前駆体多孔質膜を構成要素として含む単層または複層の多孔質膜に関する。さらに、本発明は、上記の製造方法によって得られるポリイミド多孔質膜を構成要素として含む単層または複層の多孔質膜に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好ましい態様を列記する。

- 1) 混合溶媒に用いるポリイミド前駆体の良溶媒及び非溶媒の溶解度パラメーターの差が5MPa^{1/2}以下である上記のポリイミド前駆体多孔質膜の製造方法。
- 2) 混合溶媒に用いるポリイミド前駆体の良溶媒及び凝固溶媒の溶解度パラメーターの差が5MPa^{1/2}以下である上記のポリイミド前駆体多孔質膜の製造方法。
- 3) ポリイミド前駆体の非溶媒あるいは凝固溶媒の沸点が150℃より高い場合には、熱処理の前に非溶媒を除去した後にポリイミド前駆体多孔質膜を熱処理する上記のポリイミド多孔質膜の製造方法。
- 4) ポリイミド前駆体の非溶媒あるいは凝固溶媒の沸点が150℃より高い場合には、沸点が150℃以下であってポリイミド前駆体の非溶媒と置換した後にポリイミド前駆体多孔質膜を熱処理する上記のポリイミド多孔質膜の製造方法。
- 5) ポリイミド前駆体多孔質膜の熱処理を化学イミド化剤の存在下に行う上記のポリイミド多孔質膜の製造方法。

【0008】本発明においては、ポリイミド前駆体0.3～60重量%およびポリイミド前駆体の良溶媒60～95重量%と非溶媒5～40重量%とからなる混合溶媒40～99.7重量%からなる溶液をドープ液として使用することが必要であり、多孔質膜の引張強さは10kgf/cm²以上であることが必要である。また、本発明においては、前記のドープ液をフィルム状に流延する。

【0009】前記のポリイミド前駆体とは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分の好ましくは芳香族化合物に属するモノマーを重合して得られたポリアミック酸或いはその部分的にイミド化したものであり、熱処理或いは化学処理することで閉環してポリイミド樹脂とすることができる。ポリイミド樹脂とは、後述のイミド化率が約

50%以上の耐熱性ポリマーである。

【0010】テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを、有機溶媒中に大略等モル溶解、重合して、ポリアミック酸であるポリイミド前駆体が製造される。また、重合を約80℃以上の温度で行った場合に、部分的に閉環してイミド化したポリイミド前駆体が製造される。このポリイミド前駆体は、溶液粘度が10～1000ポイズ、特に40～3000ポイズであるものが好ましい。溶液粘度が10ポイズより小さいと多孔質膜を作製した際のフィルム強度が低下するので適当でなく、1000ポイズより大きいとフィルム状に流延することが困難となるので、上記範囲が好適である。前記のポリイミド前駆体を製造するための有機溶媒としては、パラクロロフェノール、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ピリジン、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、フェノール、クレゾールなどが挙げられる。

【0011】前記のテトラカルボン酸成分としては、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、s-BPDAと略記することもある)、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、a-BPDAと略記することもある)などのビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましいが、2,3,3',4'-又は3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、あるいは2,3,3',4'-又は3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸の塩またはそれらのエステル化誘導体であってもよい。ビフェニルテトラカルボン酸成分は、上記の各ビフェニルテトラカルボン酸類の混合物であってもよい。

【0012】また、上記のテトラカルボン酸成分は、前述のビフェニルテトラカルボン酸類のほかに、テトラカルボン酸として、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル、ブタンテトラカルボン酸、あるいはそれらの酸無水物、塩またはエステル化誘導体などのテトラカルボン酸類であってもよく、これらが全テトラカルボン酸成分中10モル%以下、特に5モル%以下の割合で含有するものが好ましい。

【0013】前記の芳香族ジアミンとしては、例えば、次式

$$\text{H}_2\text{N}-\text{Bz}(\text{R}_1)_m-[\text{A}-(\text{R}_2)_n\text{Bz}]_l-\text{NH}_2$$

(ただし、前記一般式において、Bzはベンゼン環で、R₁またはR₂は、水素、低級アルキル、低級アルコキシなどの置換基で、Aは、独立に直接結合、O、S、C=O、SO₂、SO、CH₂、C(CH₃)₂などの二価の基

であり、1は0または1～2の整数、mまたはnは1～4の整数である。)で示される芳香族ジアミン化合物が好ましい。

【0014】前記式で示される芳香族ジアミンの具体的な化合物としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、DADEと略記することもある)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルパラフェニレンジアミン(PPD)などが挙げられる。また上記各化合物の混合物であってもよい。あるいは、芳香族ジアミン成分としては、ジアミノピリジンであってもよく、具体的には、2, 6-ジアミノピリジン、3, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジンなどが挙げられる。

【0015】前記のようにして得られるポリイミド前駆体、好適には対数粘度(30℃、濃度; 0.5g/100mL NMP)が0.3以上、特に0.5～7であるポリイミド前駆体を重合溶液から分離して良溶媒と非溶媒との混合溶媒に加えるか、あるいは重合溶液に直接あるいは重合溶液を濃縮した後に非溶媒を加えて、ポリイミド前駆体0.3～60重量%および良溶媒60～95重量%と非溶媒5～40重量%とからなる混合溶媒40～99.7重量%とからなる溶液を調整する。

【0016】前記のポリイミド前駆体の良溶媒としては、パラクロロフェノール、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ピリジン、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、フェノール、クレゾールなどが挙げられる。

【0017】前記のポリイミド前駆体の非溶媒としては、エタノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン(以下、MEKと略記することもある)、アセトンなどが挙げられる。特に、非溶媒として、次式に従って求められる非溶媒の溶解度パラメーターとポリイミド前駆体の良溶媒の溶解度パラメーターとの差が5MPa^{1/2}以下であるものが好適である。非溶媒と良溶媒との溶解度パラメータ差が5MPa^{1/2}より大きくなると、緻密層が形成されやすくなる。

$$【0018】d = [(H - RT) / V]^{1/2}$$

[ここに、dは溶解度パラメーター(MPa^{1/2})であり、Hは凝固溶液に接触させるときの温度(K)、Hは該溶媒1モルを上記温度Tにて等温気化させるのに必要なエンタルピー(J/mol)、Rはガス定数(J/K・mol)、Vは該溶媒のモル体積(cm³/mol)をそれぞれ表わす。]

【0019】溶媒の溶解度パラメーターは、公知の文献(J.Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Polymer Handbook, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, 1999)などに

より容易に知ることができる。例えば、NMP: 23. 1MPa^{1/2}、DMAc: 22. 1MPa^{1/2}、シクロヘキサン: 16. 8MPa^{1/2}、テトラヒドロフラン: 18. 6MPa^{1/2}、MEK: 19. 0MPa^{1/2}、アセトン: 20. 3MPa^{1/2}、1-ヘプタノール: 21. 7MPa^{1/2}、1-ヘキサノール: 21. 9MPa^{1/2}、1-ペンタノール: 22. 3MPa^{1/2}、1-ブタノール: 22. 3MPa^{1/2}、1-プロパノール: 24. 3MPa^{1/2}、エタノール: 26. 0MPa^{1/2}、メタノール: 29. 7MPa^{1/2}、エチレングリコール: 32. 9MPa^{1/2}、水: 47. 9MPa^{1/2}である。

【0020】特に、前記の非溶媒と良溶媒との溶解度パラメータ差が0.2～4.5MPa^{1/2}の範囲であることが好ましい。溶解度パラメータ差が0.2MPa^{1/2}より小さくなると凝固溶媒に接触させたときに溶媒置換に要する時間が長くなるため好ましくなく、溶解度パラメータ差が4.5MPa^{1/2}より大きくなると膜表面の開孔部分が不均一に閉塞しやすくなるため好ましくない。

【0021】本発明においては、前記のようにして得られたポリイミド前駆体0.3～60重量%、好ましくは1%～30重量%および良溶媒60～95重量%と非溶媒5～40重量%とからなる混合溶媒40～99.7重量%とからなる溶液を流延する。前記ポリイミド前駆体の割合が0.3重量%より少ないと多孔質膜を作製した際のフィルム強度が低下するので適当でなく、60重量%より多いとポリイミド前駆体が均一な溶液になりにくいのでこの範囲が適当である。また、混合溶媒中の非溶媒の割合が5重量%より少ないと非溶媒添加の効果が失われて緻密層が形成されやすくなるので適当ではなく、40重量%より多くなると均一な溶液を調整することが困難になるので適当ではない。

【0022】前記の流延用のドープ溶液には、界面活性剤、難燃剤、着色剤、或いはガラス繊維、ケイ素系繊維等の補強材が含まれても良い。これらの添加剤及び補強材は上記ポリイミド前駆体重合溶液に添加してもよく、あるいは流延用のドープ溶液に添加してもよい。

【0023】ポリイミド前駆体溶液を流延して流延膜を得る方法としては特に制限はないが、該ポリイミド前駆体溶液を基台となるガラス等の基板上或いは可動式のベルト上に流延する方法、該ポリイミド前駆体溶液をT型ダイスから押出す方法などの手法を用いることができる。

【0024】上記流延工程で形成されたポリイミド前駆体溶液膜は、凝固溶媒と接触させることでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行う。ポリイミド前駆体の凝固溶媒としては、ポリイミド前駆体溶液に用いたポリイミド前駆体の非溶媒が好適であるが、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、水等のポリイミド前駆体の非溶媒またはこれら非溶媒99.9～50重量%

と前記ポリイミド前駆体の溶媒 0.1~50 重量%との混合溶媒を用いることもできる。

【0025】前記のようにして得られる多孔質化されたポリイミド前駆体フィルムは引張強さが 10 kg f/cm^2 以上であり良好な作業性を有している。多孔質化されたポリイミド前駆体フィルムの引張強さが 10 kg f/cm^2 より小さいと後段の工程において膜の破損が生じやすくなるため適当ではない。このポリイミド前駆体フィルムは、ついで熱処理して溶媒除去とともにイミド化される。イミド化は熱イミド化でもあるいは化学イミド化でも行うことができる。熱処理を施す場合、ポリイミド前駆体溶液あるいは凝固溶媒に用いたポリイミド前駆体の非溶媒の沸点が約 150°C より高いときは、熱処理の前に上記非溶媒をポリイミド前駆体膜から除去することが好ましい。前記の非溶媒を除去する方法としては真空乾燥などによる溶媒の比較的低温での蒸発によって行うことが好ましい。あるいは、前記の非溶媒の除去を、約 150°C 以下に沸点を有するポリイミド前駆体の非溶媒と置換することなどによって好適に行うことができる。

【0026】ポリイミド前駆体多孔質膜の熱処理は、ポリイミド前駆体多孔質膜（フィルム）をピン、チャック或いはピンチロール等を用いて熱収縮が生じないように固定し、大気中あるいは不活性雰囲気下にて、温度範囲 $280\sim500^\circ\text{C}$ で、5~60 分間程度行われる。

【0027】ポリイミド前駆体多孔質膜（フィルム）の化学イミド化は、脂肪酸酸無水物、芳香族酸無水物を脱水剤として用い、トリエチルアミン等の第三級アミンを触媒として行われる。また、特開平 4-339835 のように、イミダール、ベンズイミダゾール、もしくはそれらの置換誘導体を用いても良い。

【0028】複層ポリイミド多孔質膜は、ポリイミド前駆体溶液流延物を析出、多孔質化し、得られた前駆体多孔質膜を複層化し、最後に熱処理してイミド化処理を行うことで複層ポリイミド多孔質膜を製造することができる。

【0029】このようにして製造される多孔質ポリイミド膜は、引張強さが 30 kg f/cm^2 以上であり、前記製造条件の選択によっても多少異なるが、好適には空隙率が 15~80%、さらに好適には平均孔径（A側、B側いずれも）が $0.01\sim5 \mu\text{m}$ 、特に $0.05\sim1 \mu\text{m}$ で、最大孔径 $10 \mu\text{m}$ 以下であり、透気度が $30 \text{ cc}/100 \text{ cc}\sim2000 \text{ cc}/100 \text{ cc}$ である。

【0030】また、前記多孔質ポリイミド膜は単層あるいは複層いずれの構成であってもよく膜全体の膜厚が $5\sim100 \mu\text{m}$ 、透気度 $30 \text{ cc}/100 \text{ cc}\sim2000 \text{ cc}/100 \text{ cc}$ で、ポリイミド多孔質層の耐熱温度が 200°C 以上、 105°C で 8 時間熱処理した際の熱収縮率は $\pm 1\%$ 以下であるものが好ましい。

【0031】本発明によれば、前記のようにして得られる多孔質ポリイミド膜（フィルム）が表面に緻密層の存

在しない貫通孔を有する多孔質膜、特に多孔質ポリイミド膜を含んだ基板を構成することができる。これによって、比誘電率が小さい低誘電率ポリイミド絶縁フィルムあるいは基板を得ることができる。さらに、本発明によれば、電子機器基板材料として、低誘電率で耐熱温度 200°C 以上のものを簡便に得ることができる。この構成では、ポリイミド材料中に、固体部分に比較して誘電率の非常に小さい気体を有する空間部分が存在するために、フィルムあるいは基板の誘電率はポリイミドのバルクの誘電率より低くなる。

【0032】また、基板からの放熱特性は、放熱部分の面積が広くなる程多量の熱量を放出することができる。特に、本発明によって得られる多孔質ポリイミド膜（フィルム）は、微細な屈曲した非直線性連続孔を有する内部構造を持つことにより表面積が通常の緻密な膜と比較して数倍以上になることから、放熱特性が著しく向上する。

【0033】本発明によって得られる多孔質ポリイミド膜は、導体部と接触した状態においても、一方の表面と他方の表面が直線的な孔構造を持たないために、コロナ放電などの現象が生じにくく、絶縁破壊等による絶縁劣化を起こしにくい特性を持つ。

【0034】本発明によって得られる多孔質ポリイミド膜は、実装に際しては単独あるいは多孔質ポリイミド膜の複数層を積層し、さらには新たに緻密なポリイミドフィルムを該多孔質ポリイミド膜（フィルム）に積層して用いることが可能である。また例えばポリイミドフィルム、シリコン基板やガラス基板やカーボン基板などやアルミニウム基板などの有機、無機あるいは金属の基板に直接あるいは膜状の耐熱性接着剤を介して多孔質ポリイミド膜を積層することもできる。

【0035】また、本発明によって得られる多孔質ポリイミド膜の片面あるいは両面に、熱可塑性ポリイミドやポリイミドシロキサンーエポキシ樹脂などの耐熱性でフィルム状の接着剤層を積層し、さらにその上に芳香族ポリイミド、芳香族ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1 などの樹脂フィルムからなる保護フィルムを設けて、積層体を得ることができる。この積層体によって埃の付着を防止して運搬が容易になり、使用時に保護フィルムを引き剥がして、電解銅箔、圧延銅箔、圧延アルミニウム箔などそれ自体公知の電子回路用の導電性金属箔を積層して回路基板を容易に得ることができる。

【0036】また、本発明によって得られる多孔質ポリイミド膜の片面あるいは両面に耐熱性でフィルム状の接着剤層を積層し、次いでその上に電子回路用の導電性金属箔を積層して積層体を得ることができる。あるいは、前記の電子回路用の導電性金属箔の片面に多孔質化したポリイミド前駆体多孔質フィルムを重ね合わせた後、加熱乾燥してイミド化を完了させることによって積層体を

得ることができる。

【0037】また、本発明によって得られる多孔質ポリイミド膜の片面とポリイミドフィルム、シリコン基板、ガラス基板やカーボン基板などの無機基板あるいはアルミニウム基板などの金属基板との片面とを、耐熱性でフィルム状の接着剤層で挟んで重ねて、加熱圧着し、次いでこの積層体の多孔質絶縁材料である多孔質ポリイミドフィルムの他の面と導電性金属箔とを耐熱性でフィルム状の接着剤層耐熱性の接着剤層で挟んで重ねて、加熱圧着して積層基板である積層体を得ることができる。さらに、本発明によって得られる多孔質ポリイミド膜の片面に耐熱性接着剤を介してシリコン基板などの無機、有機あるいは金属の基板が、他の面に直接あるいは耐熱性接着剤を介して緻密なポリイミド層、そしてその上にさらに回路用の導電性金属層が設けられた積層体としてもよい。この場合、回路用の導電性金属層としては金属箔を使用してもよく、あるいは銅、ニッケル、クロム、アルミニウムなどのそれ自体公知の金属を蒸着法（真空蒸着あるいはスパッタ）ーメッキ（無電解メッキ、電気メッキ）の各種組み合わせによって回路用の導電性金属層を形成してもよい。なお、本発明によって得られる多孔質ポリイミド膜は、環境によっては連続孔によって含まれる水分を真空および／または加熱乾燥して除去した後に使用してもよい。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。以下の各例において、多孔質膜（フィルム）について以下の物性を測定し評価した。

【0039】①引張強さ

JIS K7127に準じて測定した。テンシロン万能試験機（東洋ボールドウイン社製）を使用し、引張速度10mm/分で測定した。

②透気度

JIS P8117に準じて測定した。測定装置としてB型ガーレーデンソメーター（東洋精機社製）を使用した。試料片を直径28.6mm、面積645mm²の円孔に締付けする。内筒重量567gにより、筒内の空気を試験円孔部から筒外へ通過させる。空気100ccが通過する時間を測定し、透気度（ガーレー値）とした。

【0040】③空孔率

所定の大きさに切取った多孔質フィルムの膜厚及び重量を測定し、目付重量から空孔率を次の式によって求めた。式中のSは多孔質フィルムの面積、dは膜厚、Wは測定した重量、Dはポリイミドの密度を意味し、ポリイミドの密度は1.34g/m³とした。

$$\text{空孔率 (\%)} = 100 - 100 \times (W/D) / (S \times d)$$

【0041】④平均孔径

多孔質フィルム表面の走査型電子顕微鏡写真より、任意

の50点以上の開孔部について孔面積を測定し、該孔面積の平均値から次式に従って孔形状が真円であるとした際の平均直径を計算より求めた。次式のSは孔面積の平均値を意味する。

$$\text{平均孔径} = 2 \times (S/\pi)^{1/2}$$

平均孔径は凝固溶媒と直接接触させた側（A側）と流延した基板に接触した側（B側）の各々の面で測定した。

【0042】⑤突刺強度

試料を直径11.28mm、面積1cm²の円孔ホルダーに固定し、先端形状が0.5R、直径1mmφのニードルを2mm/secの速度で下降させ突刺し、貫通荷重を測定した。

【0043】⑥熱収縮率

所定の長さを目盛りを記した試料を、無拘束状態で105℃に設定したオープン中で8時間静置し、取出した後の寸法を測定した。熱収縮率は次式に従う。次式のL₁はオープンから取出した後のフィルム寸法を意味し、L₀は初期のフィルム寸法を意味する。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = [1 - (L_1/L_0)] \times 100$$

【0044】実施例1

テトラカルボン酸成分としてs-BPDAを、ジアミン成分としてDADEを用い、s-BPDAに対するDADEのモル比が0.994で且つ該モノマー成分の合計重量が18重量%になるようにNMPに溶解し、40℃で6時間重合を行ってポリイミド前駆体溶液を得た。

【0045】前記のポリイミド前駆体溶液にMEKを添加し、前記ポリイミド前駆体が約14重量%、NMPが57重量%、MEKが29重量%であるドープ溶液を調製した。このドープ溶液の両溶媒の溶解度パラメーターは、NMPが23.1MPa^{1/2}で、MEKが19.01MPa^{1/2}であり、溶解度パラメーター差が4.1MPa^{1/2}である。

【0046】前記のドープ溶液をガラス板上に厚みが約150μmになるように流延し、引き続いて室温のアセトン中に15分間浸漬し、溶媒置換を行ってポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行った。析出したポリイミド前駆体多孔質フィルムを水中に15分間浸漬した後、ガラス板から剥離し、ピンテンターに固定した状態で、大気中にて300℃で20分間熱処理を行って、ポリイミド多孔質膜を得た。なお、ピンテンターに固定したポリイミド前駆体多孔質フィルムは十分な強度を有しており、異常は見られなかった。

【0047】得られたポリイミド多孔質膜は、膜断面の走査型顕微鏡観察によって、膜断面方向に貫通孔（連続微細孔）を有し緻密層の存在しないものであることが確認された。また上記多孔質膜の表面を走査型電子顕微鏡観察すると、表面に微小開口部が均一に分布した構造を有していた。多孔質膜の膜厚、透気度、空孔率、平均孔径、熱収縮率、突刺強度の測定結果を以下に示す。なお、A側、B側とも10μm以上の孔径のものはないこ

とが確認された。

【0048】評価結果

ポリイミド前駆体多孔質膜

引張強度 179 kgf/cm²

ポリイミド多孔質膜

引張強度 306 kgf/cm²

膜厚 47 μm

透気度 90 秒/100 cc

空孔率 72%

平均孔径 A側0.69 μm、B側0.59 μm

熱収縮率 0.3%

突刺強度 233 gf

【0049】実施例2

ポリイミド前駆体溶液に1-ブタノールを添加し、前記ポリイミド前駆体が約14重量%、NMPが57重量%、1-ブタノールが29重量%であるドープ溶液を調製し、ドープ溶液をガラス板上に厚みが約150 μmとなるように流延し、引き続いて室温に保った1-ブタノール浴中に15分間浸漬して溶媒置換を行った他は実施例1と同様にして、膜断面方向に貫通孔（連続微細孔）を有し緻密層が存在せず表面に微小開口部が均一に分布した構造を有する多孔質ポリイミド膜を得た。なお、このドープ溶液の両溶媒の溶解度パラメーターは、NMPが23.1 MPa^{1/2}で、1-ブタノールが23.3 MPa^{1/2}であり、溶解度パラメーター差が0.2 MPa^{1/2}である。得られたポリイミド前駆体多孔質膜とポリイミド多孔質膜の引張強度およびポリイミド多孔質膜の突刺強度は実施例1と同等であった。得られたポリイミド多孔質膜の膜厚、透気度、空孔率、平均孔径、熱収縮率の測定結果を以下に示す。なお、A側、B側とも10 μm以上の孔径のものはないことが確認された。

【0050】評価結果

膜厚 51 μm

透気度 75 秒/100 cc

空孔率 71%

平均孔径 A側0.089 μm、B側0.59 μm

熱収縮率 0.3%

【0051】実施例3

ポリイミド前駆体溶液に1-ペンタノールを添加し、前記ポリイミド前駆体が約14重量%、NMPが57重量%、1-ペンタノールが29重量%であるドープ溶液を調製し、ドープ溶液をガラス板上に厚みが約150 μmとなるように流延し、引き続いて室温に保った1-ペンタノール浴中に15分間浸漬して溶媒置換を行った他は実施例1と同様にして、膜断面方向に貫通孔（連続微細孔）を有し緻密層が存在せず表面に微小開口部が均一に分布した構造を有する多孔質ポリイミド膜を得た。なお、このドープ溶液の両溶媒の溶解度パラメーターは、NMPが23.1 MPa^{1/2}で、1-ペンタノールが22.3 MPa^{1/2}であり、溶解度パラメーター差が0.8 MPa^{1/2}である。得られたポリイミド前駆体多孔質膜とポリイミド多孔質膜の引張強度およびポリイミド多孔質膜の突刺強度は実施例1と同等であった。得られたポリイミド多孔質膜の膜厚、透気度、空孔率、平均孔径、熱収縮率の測定結果を以下に示す。なお、A側、B側とも10 μm以上の孔径のものはないことが確認された。

8 MPa^{1/2}である。得られたポリイミド前駆体多孔質膜とポリイミド多孔質膜の引張強度およびポリイミド多孔質膜の突刺強度は実施例1と同等であった。得られたポリイミド多孔質膜の膜厚、透気度、空孔率、平均孔径、熱収縮率の測定結果を以下に示す。なお、A側、B側とも10 μm以上の孔径のものはないことが確認された。

【0052】評価結果

膜厚 45 μm

透気度 69 秒/100 cc

空孔率 69%

平均孔径 A側0.13 μm、B側0.67 μm

熱収縮率 0.3%

【0053】実施例4

ポリイミド前駆体溶液に1-ヘキサノールを添加し、前記ポリイミド前駆体が約14重量%、NMPが57重量%、1-ヘキサノールが29重量%であるドープ溶液を調製し、ドープ溶液をガラス板上に厚みが約150 μmとなるように流延し、引き続いて室温に保った1-ヘキサノール浴中に15分間浸漬して溶媒置換を行った他は実施例1と同様にして、膜断面方向に貫通孔（連続微細孔）を有し緻密層が存在せず表面に微小開口部が均一に分布した構造を有する多孔質ポリイミド膜を得た。なお、このドープ溶液の両溶媒の溶解度パラメーターは、NMPが23.1 MPa^{1/2}で、1-ヘキサノールが21.9 MPa^{1/2}であり、溶解度パラメーター差が1.2 MPa^{1/2}である。得られたポリイミド前駆体多孔質膜とポリイミド多孔質膜の引張強度およびポリイミド多孔質膜の突刺強度は実施例1と同等であった。得られたポリイミド多孔質膜の膜厚、透気度、空孔率、平均孔径、熱収縮率の測定結果を以下に示す。なお、A側、B側とも10 μm以上の孔径のものはないことが確認された。

【0054】評価結果

膜厚 47 μm

透気度 35 秒/100 cc

空孔率 72%

平均孔径 A側0.12 μm、B側0.92 μm

熱収縮率 0.3%

【0055】比較例1

ポリイミド前駆体溶液をそのままにガラス板上に厚みが約150 μmとなるように流延した他は実施例1と同様にして、多孔質ポリイミド膜を得た。この多孔質ポリイミド膜の表面及び断面を電子顕微鏡観察すると、緻密層が形成されていた。この膜の透気度は2000 秒/100 ccより大であった。

【0056】

【発明の効果】本発明によると、耐熱性、耐薬品性及び機械的強度に優れるポリイミドを用いた膜断面方向に貫通孔を有し且つ表面に緻密層の存在しない多孔質膜を製

造することが可能となった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 J 9/28	1 0 1	C 0 8 J 9/28	1 0 1
// C 0 8 L 79:08		C 0 8 L 79:08	

F ターム (参考) 4D006 GA41 HA42 JA02A JA02C
 MA03 MA08 MA22 MA24 MA31
 MB03 MB11 MB15 MB16 MB17
 MC58 MC58X MC89 NA05
 NA10 NA45 NA51 NA62 NA64
 PB17 PC01
 4F073 AA07 BA31 BB01 BB04 EA31
 GA01
 4F074 AA74A CB34 CB43 CC04Z
 CC29Y DA49
 4J043 PA04 QB31 SA06 SA72 TA23
 UA122 UA131 UA132 UB012
 UB122 UB152 UB282 UB302